








Use of graft copolymers for the manufacture of relief laser-markable elements

Patent number: EP1136254
Publication date: 2001-09-26
Inventor: HILLER MARGIT DR (DE); LEINENBACH ALFRED (DE);
STEBANI UWE DR (DE); WENZL WOLFGANG (DE)
Applicant: BASF DRUCKSYSTEME GMBH (DE)
Classification:
- international: B41C1/02; B41N1/06
- european: B41C1/05; B41N1/12
Application number: EP20010106885 20010320
Priority number(s): DE20001014049 20000323; DE20001040926 20000818

Also published as:

 US6627385 (B2)
 US2001044076 (A1)
 JP2001328365 (A)
 EP1136254 (A3)
 EP1136254 (B1)

Cited documents:

 EP0767407
 EP0224164
 WO9323252

Report a data error here

Abstract of EP1136254

Graft copolymers (I) produced by radical polymerization of vinyl esters in the presence of polyalkylene oxides followed by at least partial hydrolysis of the ester functions are used to produce laser-engrivable relief printing plates. An independent claim is also included for a process for producing flexographic printing plates, comprising laser engraving of a relief in a laser-engrivable element comprising a crosslinked relief layer comprising (I) and optionally an infrared absorber on a dimensionally stable transparent or metal support.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 136 254 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.09.2001 Patentblatt 2001/39

(51) Int Cl.7: **B41C 1/02, B41N 1/06**

(21) Anmeldenummer: **01106885.5**

(22) Anmeldetag: **20.03.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Leinenbach, Alfred**
67071 Ludwigshafen (DE)
- **Stebani, Uwe, Dr.**
67592 Flörsheim-Dalsheim (DE)
- **Wenzl, Wolfgang**
68167 Mannheim (DE)

(30) Priorität: **23.03.2000 DE 10014049**
18.08.2000 DE 10040926

(74) Vertreter: **Wicke, Reinhard, Dr. et al**
BASF Aktiengesellschaft,
Patentabteilung ZDX/A-C6
67056 Ludwigshafen (DE)

(71) Anmelder: **BASF Drucksysteme GmbH**
70469 Stuttgart (DE)

(72) Erfinder:
• **Hiller, Margit, Dr.**
97753 Karlstadt (DE)

(54) **Verwendung von Pffropfcopolymeren zur Herstellung lasergravierbarer
Reliefdruckelementen**

(57) Verwendung von Pffropfcopolymeren zur Herstellung lasergravierbarer Reliefdruckformen, wobei die Pffropfcopolymere durch radikalische Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart von Polyalkylenoxiden

und anschließender Verseifung der Esterfunktion erhalten werden. Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen mittels Lasergravur unter Verwendung besagter Pffropfcopolymerer.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pfcopolymere zur Herstellung lasergravierbarer Reliefdruckformen, wobei die Pfcopolymere durch radikalische Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart von Polyalkylenoxiden und anschließender Verseifung der Esterfunktion erhalten werden. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen mittels Lasergravur unter Verwendung besagter Pfcopolymere, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen auf metallischen Trägern mittels Lasergravur unter Verwendung besagter Pfcopolymere.

[0002] Die konventionelle Technik zur Herstellung von Flexodruckplatten ausgehend von fotopolymerisierbaren Rohplatten umfasst mehrere Verfahrensschritte wie Rückseitenbelichtung, bildmäßiges Belichten mit aktinischem Licht, Auswaschen, Trocknen, Nachbehandeln sowie Nachtrocknen bei Raumtemperatur und ist insgesamt ein relativ zeitaufwändiges Verfahren. Je nach Dicke der Platte vergehen üblicherweise bis zu 24 Stunden, um aus einer fotopolymeren Rohplatte eine druckfertige Flexodruckplatte herzustellen.

[0003] Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese zeitaufwändige Technik durch andere Techniken zu ersetzen, so beispielsweise durch Laser-Direktgravur insbesondere mit IR-Lasern wie bspw. CO₂-Lasern oder Nd-YAG-Lasern. Dabei werden Vertiefungen mit Hilfe eines ausreichend leistungsstarken Lasers direkt in eine dazu geeignete Platte eingraviert, wodurch prinzipiell ein zum Drucken geeignetes Relief gebildet wird. Laser-Direktgravur weist prinzipiell eine Reihe weiterer Vorteile auf. So kann die Form des Reliefs frei gewählt werden. Während bei Photopolymerplatten die Flanken eines Reliefpunktes von der Oberfläche bis zum Reliefgrund kontinuierlich auseinanderlaufen, lässt sich die Flankenform bei lasergravierten Platten frei wählen. Üblich ist z.B. eine im oberen Bereich senkrecht oder fast senkrecht abfallende Flanke, die sich erst im unteren Bereich verbreitert. Somit kommt es auch mit zunehmender Abnutzung der Platte während des Druckvorganges zu keiner oder allenfalls einer geringen Tonwertzunahme. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Bildinformation in digitaler Form direkt vom Layout-Computer zur Laserapparatur übertragen werden kann, so dass die Herstellung einer fotografischen Maske zum Bebildern überflüssig ist. Weitere Einzelheiten zur Technik der Lasergravur sind bspw. dargestellt in "Technik des Flexodrucks", S. 173 ff., 4. Aufl., 1999, Coating Verlag, St. Gallen, Schweiz.

[0004] In der Praxis sieht sich der Fachmann bei der Umsetzung des Konzeptes der Laser-Direktgravur jedoch einer Reihe von Problemen gegenüber.

[0005] Bei der Laser-Direktgravur müssen große Mengen des Materials, aus dem das druckende Relief besteht, durch den Laser entfernt werden. Eine typische Flexodruckplatte ist beispielsweise zwischen 0,5 und 7 mm dick und die nichtdruckenden Vertiefungen in der Platte sind zwischen 300 µm und 3 mm tief. Auf der apparativen Seite müssen somit ausreichend leistungsstarke Laser zur Verfügung stehen, um möglichst wirtschaftlich gravieren zu können. Außerdem müssen die Laser möglichst gut fokussierbar sein, um eine hohe Auflösung zu gewährleisten.

[0006] Für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist weiterhin entscheidend, dass die Empfindlichkeit des Materials, aus dem das druckende Relief besteht, gegenüber Laserstrahlung möglichst hoch ist, so dass das Material schnell graviert werden kann.

[0007] Die typischerweise für die Herstellung von flexographischen Druckplatten eingesetzten elastomeren Bindemittel wie bspw. SIS- oder SBS-Blockcopolymere sind zwar prinzipiell empfindlich gegenüber Laserstrahlung. Derartige Bindemittel enthaltende Aufzeichnungselemente zur Herstellung von Flexodruckplatten durch Lasergravur werden bspw. von EP-A 640 043 und EP-A 640 044 offenbart. Die Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung ist aber nur mäßig. Es besteht somit nach wie vor Bedarf, Bindemittel mit höherer Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung bereitzustellen.

[0008] Es ist deswegen auch vorgeschlagen worden, den Reliefschichten Laserstrahlung absorbierende Materialien zuzugeben, um die Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung zu erhöhen, so bspw. von DE-A 196 25 749, EP-A 710 573 oder EP-A 640 043. Als absorbierende Materialien wurde insbesondere Ruß vorgeschlagen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die lasergravierbare Schicht auch für die Reliefdruckplatten wichtige Anwendungseigenschaften wie bspw. Elastizität, Härte, Rauigkeit, Farbanahme oder geringe Quellbarkeit in Druckfarben aufweisen muss, die durch Füllstoffe u.U. negativ beeinflusst werden könnten. Dem Optimieren des Materials im Hinblick auf optimale Gravierbarkeit durch Laser durch Zusatz absorbierender Materialien sind somit Grenzen gesetzt. Außerdem verlieren übliche, fotopolymere Flexodruckplatten durch diese Füllstoffe ihre Transparenz, was die passergenaue Montage erschwert, da Montagekreuze oder ähnliche Markierungen durch die Platte nicht mehr zu sehen sind. Für gefüllte Platten müssen spezielle Montagegeräte eingesetzt werden.

[0009] Weiterhin können mit Ruß oder ähnlich stark absorbierenden Materialien gefüllte, opaque Platten nicht mehr, oder allenfalls nur bei sehr geringen Schichtdicken mittels Fotopolymerisation vernetzt werden. Dies ist jedoch mit zwei gravierenden Nachteilen verknüpft: Zum einen besitzt der Fachmann gerade zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Fotopolymerisation vielfältiges Wissen über den Zusammenhang von Herstellparametern und Eigenschaften der erhaltenen Druckplatten, welches nun nicht mehr genutzt werden kann. Zum anderen können fotopolymere Platten beim Einsatz von thermoplastischen Elastomeren auf elegante Art und Weise mittels Extrusion und Kaland-

rieren bei erhöhten Temperaturen unter Verwendung thermisch stabiler Photoinitiatoren hergestellt werden. Dieser Herstellungsweg ist bei thermischer Vernetzung zumindest schwieriger.

[0010] Es ist daher durchaus wünschenswert, zur Herstellung von Flexodruckplatten durch Lasergravur geeignete Elemente ohne Füllstoffe einzusetzen.

[0011] Wesentlich für die Qualität des durch Lasergravur erhaltenen Druckreliefs ist vor allem, dass das Material bei Laserbestrahlung möglichst ohne vorheriges Aufschmelzen direkt in die Gasphase übergeht. Ist dies nicht der Fall, können sich Schmelzränder um die Vertiefungen in der Platte herum bilden. Derartige Schmelzränder führen zu einer erheblichen Verschlechterung des Druckbildes und vermindern die Auflösung der Druckplatte und des Druckbildes. Gerade flexographische Aufzeichnungselemente mit typischen elastomeren Bindemitteln wie bspw. SIS- oder SBS-Blockcopolymeren neigen -mit oder ohne Zusatz von laserabsorbierenden Materialien- stark zur Bildung von Schmelzrändern.

[0012] Zur Lösung dieser Problematik ist von US 5,259,311 vorgeschlagen worden, nach der Lasergravur die erhaltene Platte mit Lösungsmitteln nachzureinigen und anschließend wieder zu trocknen. Dabei kommen Apparaturen und Auswaschmittel zum Einsatz, die üblicherweise für das Entwickeln belichteter Flexodruckplatten vorgesehen sind. Wenngleich durch die geschilderte Nachbehandlung Schmelzränder entfernbar sind und verbesserte Flexodruckplatten erhalten werden können, geht der obengenannte Zeitvorteil der Lasergravur im Vergleich zur konventionellen Herstellung der Platte wieder weitgehend verloren.

[0013] Neben Blockcopolymeren wie SIS- oder SBS-Kautschuken in organisch entwickelbaren photopolymerisierbaren Flexodruckplatten, ist auch die Verwendung von Polyvinylalkoholen oder Polyvinylalkoholderivaten zur Herstellung wässrig entwickelbarer photopolymerer Reliefdruckplatten bekannt. Auch die Lasergravur von Reliefdruckplatten mit derartigen Polymeren ist bekannt. DE-A 198 38 315 offenbart ein lasergravierbares Aufzeichnungselement, welches Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkoholderivate in der Reliefschicht enthält. Weiterhin enthalten die darin offenbarten Aufzeichnungselemente zur Verbesserung der Empfindlichkeit gegenüber Lasern partikelförmige, polymere Füllstoffe mit einer niedrigen Ceiling-Temperatur, d.h. bei vergleichsweise tiefen Temperaturen depolymerisierbare Füllstoffe. Wenngleich sich Polyvinylalkohole auch ohne Zusatz von Füllstoffen mittels CO₂-Lasern gravieren lassen, so ist die Geschwindigkeit der Lasergravur nur langsam.

[0014] Aufgabe der Erfindung war es, lasergravierbare Auszeichnungselemente bereitzustellen, die eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung aufweisen, und die sich ohne Schmelzränder mit Lasern gravieren lassen.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bestimmte Ppropfcopolymere sehr gut zur Herstellung lasergravierbarer Aufzeichnungselemente verwendet werden können. Derartige Aufzeichnungselemente weisen sowohl eine weit überdurchschnittliche Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung auf und sind ohne Erzeugung von Schmelzrändern lasergravierbar.

[0016] Dementsprechend wurde die Verwendung der eingangs geschilderten Ppropfcopolymere, die durch radikalische Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart von Polyalkylenoxiden und anschließender, zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktion erhalten werden können, zur Herstellung von lasergravierbaren Reliefdruckplatten gefunden, sowie ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen mittels Lasergravur unter Verwendung derartiger Ppropfcopolymere.

[0017] Bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Ppropfcopolymere kommt es bevorzugt zu einer Ppropfung auf die Polyalkylenoxide. Es sind jedoch auch andere Mechanismen als Ppropfung vorstellbar. Unter den erfindungsgemäß verwendeten Ppropfcopolymeren sind sowohl reine Ppropfcopolymere als auch Mischungen von Ppropfcopolymeren mit Resten von ungepfropften Polyalkylenoxiden sowie zumindest teilweise verseifter Polyvinylester zu verstehen.

[0018] Die erfindungsgemäß verwendeten Ppropfcopolymere werden in einer ersten Reaktionsstufe durch Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart von Polyalkylenoxiden und einem Initiator zur radikalischen Polymerisation hergestellt. In einer zweiten Reaktionsstufe können die Estergruppen im erhaltenen Ppropfcopolymer zumindest teilweise zu Vinylalkohol-Struktureinheiten verseift werden. Derartige Ppropfcopolymere, deren Herstellung und die Eigenschaften sind beispielsweise in EP-A 224 164 offenbart, auf deren Ausführungen wir an dieser Stelle ganz ausdrücklich verweisen.

[0019] Als Polyalkylenoxide kommen insbesondere Polymere auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid sowie statistische Copolymere oder Blockcopolymere davon in Frage. Bevorzugt enthalten die Copolymere mindestens 50 mol % Ethylenoxid. Besonders bevorzugt ist Polyethylenoxid. Die OH-Endgruppen der Polyalkylenoxide können auch modifiziert werden, beispielsweise verestert oder verethert werden. Neben den gradkettigen Polyalkylenoxiden können auch verzweigte eingesetzt werden. Verzweigte Polyalkylenoxide können erhalten werden, indem man beispielsweise an Polyalkohole wie Glycerin Ethylenoxid und/oder andere Alkylenoxide anlagert. Es können auch Polyalkylenoxide eingesetzt werden, die noch geringe Mengen weiterer Kettenbausteine enthalten. Beispielhaft seien Carbonatgruppen genannt, die durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen erhältlich sind, oder Urethan-Gruppen, die durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten erhältlich sind. Die Menge solcher zusätzlicher Kettenbausteine sollte aber im Regelfalle 5 mol % bzgl. der Gesamtmenge der

Kettenbausteine nicht überschreiten.

[0020] Die Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) der eingesetzten Polyalkylenoxide liegen im allgemeinen zwischen 5000 und 100000 g/mol, bevorzugt zwischen 10000 g/mol und 50000 g/mol.

[0021] Als Vinylester zur Synthese der aufgepfropften Seitengruppen seien insbesondere die Vinylester von aliphatischen C_1 - C_{24} -Monocarbonsäuren genannt. Bevorzugt sind Vinylacetat und Vinylpropionat, insbesondere bevorzugt ist Vinylacetat.

[0022] In einer besonderen Ausführungsform können neben den Vinylestern ein oder mehrere zusätzliche, ethylenisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden. Auf diese Art und Weise lassen sich die Eigenschaften der aufgepfropften Seitenketten gezielt beeinflussen. Die Menge dieser zusätzlichen Monomere sollte aber 20 mol % bzgl. der Gesamtmenge der eingesetzten Monomere nicht überschreiten. Bevorzugt sind 0 bis 5 mol %. Beispielsweise seien saure Monomere wie Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie basische Monomere wie Vinylformamid oder 1-Vinylimidazol genannt.

[0023] Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azoverbindungen eingesetzt werden, zum Beispiel Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat oder Azobisisobutyronitril. Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen liegen zwischen 0,01 und 10 Gew. %, bevorzugt zwischen 0,5 und 2 Gew. % bezogen auf den Vinylester bzw. weiteren Monomeren.

[0024] Die Polymerisation der Vinylester sowie optional weiterer Monomere in Gegenwart von Polyalkylenoxiden wird vorteilhaft bei 50 bis 150°C, bevorzugt bei 80 bis 120°C durchgeführt. Sie kann nach dem Fachmann bekannten Methoden in Lösungsmitteln oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Besonders vorteilhaft kann die Polymerisation bei Abwesenheit von einem Lösungsmittel in geschmolzenem Polyalkylenoxid durchgeführt werden. Geeignete Ausführungsformen der Polymerisation sind in EP-A 224 164 offenbart.

[0025] Die Menge an aufgepfropftem Vinylester sowie optional weiteren Monomeren beträgt im allgemeinen 30 bis 400 mol % bzgl. der Summe aller monomeren Einheiten im Pfropfcopolymeren, bevorzugt 30 bis 80 mol %.

[0026] In der zweiten Reaktionsstufe können die Estergruppen im erhaltenen Pfropfcopolymer in bekannter Art und Weise zumindest teilweise zu Vinylalkohol-Struktureinheiten verseift werden. Für diesen Reaktionsschritt kann beispielsweise Natronlauge oder Kalilauge eingesetzt werden. Es ist auch möglich, die Carboxylgruppen durch Umesterung zu entfernen, so zum Beispiel mit einer methanolischen NaOH-Lösung wobei Vinylalkohol-Gruppen und Methylacetat entstehen.

[0027] Der Verseifungsgrad wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polymeren gewählt. Im Regelfalle werden aber mindestens 50 mol % der Vinylester-Struktureinheiten im Pfropfcopolymer verseift, bevorzugt mindestens 65 mol %. Besonders bevorzugt beträgt der Verseifungsgrad 80 bis 98 %.

[0028] Optional können in einem weiteren Verfahrensschritt durch Verseifung der Esterfunktion erhaltene Vinylalkohol-Gruppen mit Verbindungen umgesetzt werden, die olefinische Gruppen enthalten. Auf diese Art und Weise entstehen Pfropfcopolymere, die zusätzliche, seitenständige polymerisierbare Gruppen enthalten. Die Umsetzung kann in bekannter Art und Weise mit Estern, Chloriden oder bevorzugt Anhydriden olefinisch ungesättigter Carbonsäuren, wie bspw. Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure durchgeführt werden. Zur Durchführung sei beispielsweise auf EP-A 129 901 verwiesen. Falls vorhanden, ist ein Gehalt an olefinischen Seitengruppen von etwa 2 bis 20 mol % bezüglich der Gesamtmenge der Vinylester bzw. Vinylalkohol-Einheiten vorteilhaft.

[0029] Die Eigenschaften der erfindungsgemäß verwendeten Pfropfcopolymere können vom Fachmann beispielsweise durch Auswahl von Art und Menge der zusätzlichen, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder durch besagte zusätzliche Funktionalisierung verändert, und an den jeweils vorgesehenen Verwendungszweck angepasst werden. So lassen sich beispielsweise auch Pfropfcopolymere erhalten, die elastomere Eigenschaften aufweisen. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Pfropfcopolymere werden die Pfropfcopolymere in lasergravierbaren Elementen zur Herstellung von Reliefdruckformen, wie Hochdruck-, Flexodruck- oder Tiefdruckformen, insbesondere von Flexodruckformen und ganz besonders von transparenten Flexodruckformen oder Flexodruckformen auf metallischen Trägern eingesetzt.

[0030] Bei den lasergravierbaren Elementen ist eine lasergravierbare Schicht gegebenenfalls mit einer Haftschrift auf einem dimensionsstabilen Träger aufgebracht. Beispiele geeigneter dimensionsstabiler Träger sind Platten, Folien sowie konische und zylindrische Röhren (sleeves) aus Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Nickel oder aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenaphthalat (PEN), Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polycarbonat, gegebenenfalls auch Gewebe und Vliese, wie Glasfasergewebe sowie Verbundmaterialien aus Glasfasern und Kunststoffen.

[0031] Als dimensionsstabile Träger - besonders für transparente Flexodruckformen - kommen vor allem dimensionsstabile Trägerfolien wie beispielsweise Polyesterfolien, insbesondere PET- oder PEN-Folien in Frage.

[0032] Von besonderem Vorteil sind flexible metallische Träger. Unter flexibel im Sinne dieser Erfindung soll verstanden werden, dass die Träger so dünn sind, dass sie um Druckzylinder gebogen werden können. Sie sind andererseits aber auch dimensionsstabil und so dick, dass der Träger bei der Produktion des lasergravierbaren Elementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht geknickt wird.

[0033] Als flexible metallische Träger kommen vor allem dünne Bleche oder Metallfolien aus Stahl, bevorzugt aus rostfreiem Stahl, magnetisierbar Federstahl, Aluminium, Zink, Magnesium, Nickel, Chrom oder Kupfer in Betracht, wobei die Metalle auch noch legiert sein können. Es können auch kombinierte metallische Träger wie beispielsweise mit Zinn, Zink, Chrom, Aluminium, Nickel oder auch Kombination verschiedener Metalle beschichtete Stahlbleche eingesetzt werden, oder auch solche Metallträger, die durch Laminieren gleich- oder verschiedenartiger Metallbleche erhalten werden. Weiterhin können auch vorbehandelte Bleche, wie beispielsweise phosphatierte oder chromatisierte Stahlbleche oder eloxierte Aluminiumbleche eingesetzt werden. Im Regelfalle werden die Bleche oder Folien vor dem Einsetzen entfettet. Bevorzugt eingesetzt werden Träger aus Stahl oder Aluminium, besonders bevorzugt ist magnetisierbarer Federstahl.

[0034] Die Dicke derartiger flexibler metallischer Träger beträgt üblicherweise zwischen 0,025 mm und 0,4 mm und richtet neben dem gewünschten Grad von Flexibilität auch nach der Art des eingesetzten Metalls. Träger aus Stahl haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,025 und 0,25 mm, insbesondere zwischen 0,14 und 0,24 mm. Träger aus Aluminium haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,25 und 0,4 mm.

[0035] Unter dem Begriff "lasergravierbar" ist zu verstehen, dass die Reliefschicht die Eigenschaft besitzt, Laserstrahlung, insbesondere die Strahlung eines IR-Lasers, zu absorbieren, so dass sie an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst wird. Vorzugsweise wird die Schicht dabei ohne vorher zu Schmelzen verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, so dass ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden. Der Begriff "transparent" ist so zu verstehen, dass die Reliefschicht des lasergravierbaren Elements genauso wie übliche photopolymerisierbare Flexodruckplatten weitgehend durchsichtig ist, d.h. dass sich darunter befindliche Strukturen mit dem bloßen Auge erkannt werden können. Dies schließt nicht aus, dass die Platte in einem gewissen Maße eingefärbt sein kann. Es sei an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen, dass auch ein lasergravierbares Element auf metallischem Träger in diesem Sinne transparent sein kann, d.h. eine transparente Reliefschicht aufweisen kann, wenngleich ein derartiges lasergravierbares Element natürlich nicht als Ganzes transparent ist.

[0036] Die lasergravierbaren Elemente können auch mehrere, übereinander angeordnete lasergravierbare Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung aufweisen. Mindestens eine der Schichten enthält zumindest eines der besagten Pfpfocopolymere. Es können auch Mischungen verschiedener Pfpfocopolymerer eingesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, dass jede der Schichten zumindest eines oder mehrere der besagten Pfpfocopolymere enthält.

[0037] Die lasergravierbare Schicht kann darüber hinaus auch noch weitere, von den erfindungsgemäß verwendeten Pfpfocopolymeren verschiedene polymere Bindemittel enthalten. Derartige zusätzliche Bindemittel können beispielsweise zur gezielten Steuerung der Eigenschaften der Schicht eingesetzt werden. Voraussetzung für den Zusatz weiterer Bindemittel ist, dass sie mit dem Pfpfocopolymeren verträglich sind. Beispielsweise eignen sich andere Polyvinylalkohole oder Polyvinylalkoholderivate oder wasserlösliche Polyamide. Die Menge wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht gewählt. Hierbei ist insbesondere zu beachten, dass durch ein zusätzliches Bindemittel die Geschwindigkeit der Lasergravur nicht, zumindest aber nicht im Übermaße herabgesetzt werden sollte. Im Regelfalle sollten daher nicht mehr als 20 Gew. % bzgl. der Gesamtmenge der eingesetzten Bindemittel, bevorzugt nicht mehr als 10 Gew. % derartiger zusätzlicher Bindemittel eingesetzt werden.

[0038] Die lasergravierbaren Schichten sind bevorzugt vernetzt. Die Vernetzung der lasergravierbaren Schicht kann durch eine chemische Reaktion, z.B. eine radikalische oder ionische Polymerisation, durch Polykondensation oder Polyaddition erfolgen, wobei je nach Vernetzungsreaktion geeignete Vernetzer zugegeben werden. Sie kann auch mittels eines Ionenstrahles durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Vernetzung durch fotochemisch initiierte Polymerisation.

[0039] Die Vernetzung kann einerseits ohne Zusatz weiterer polymerisierbarer Verbindungen erfolgen, wenn die oben beschriebenen Pfpfocopolymere mit olefinisch polymerisierbaren Gruppen eingesetzt werden.

[0040] Bevorzugt werden aber die Pfpfocopolymere im Gemisch mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten, mit dem Bindemittel verträglichen Verbindungen eingesetzt. Es kann nur ein derartiges Monomer eingesetzt werden, oder es können mehrere im Gemisch miteinander eingesetzt werden. Geeignete verträgliche Monomere sind beispielsweise Mono- und Di(meth)acrylate von Di- oder Polyalkoholen, wie Ethylenglykol, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyethylenglykolen. Beispielsweise seien Ethylenglykolmonoacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder Methylpolyethylenglykolmonoacrylat genannt. Die Menge an zugemischten Monomeren kann vom Fachmann je nach den gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften wie beispielsweise Härte und Elastizität der Schicht gewählt werden. Werden Pfpfocopolymere mit olefinischen Seitengruppen eingesetzt, so sind im Regelfalle nicht mehr als 15 Gew. % an zusätzlichen Monomeren erforderlich. Werden Pfpfocopolymere ohne olefinische Seitengruppen eingesetzt, so werden größere Mengen, im allgemeinen aber nicht mehr als 50 Gew. % und bevorzugt 15 bis 45 Gew. % eingesetzt.

[0041] Als Initiatoren für die thermische Polymerisation können beispielsweise typische Peroxide oder Hydroperoxide eingesetzt werden. Die thermische Vernetzung wird im Regelfall durch Erwärmen des lasergravierbaren Elements ausgelöst.

[0042] Als Initiatoren für die fotochemische Polymerisation können beispielsweise in bekannter Weise Acyloine und

deren Derivate wie bspw. Benzoin oder vicinale Diketone wie bspw. Benzil eingesetzt werden. Die Fotopolymerisation kann in bekannter Art und Weise durch aktinisches Licht ausgelöst werden.

[0043] Weiterhin kann die lasergravierbare Aufzeichnungsschicht auch noch Hilfsstoffe und Zusatzstoffe umfassen. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind Farbstoffe, Farbpigmente, Weichmacher, Dispergierhilfsmittel oder Haftvermittler. Als Weichmacher zur Verwendung mit den erfindungsgemäß eingesetzten Pfropfcopolymeren besonders geeignet sind beispielsweise Glycerin oder Polyethylenglykole.

[0044] Wenngleich durch die erfindungsgemäße Verwendung der Pfropfcopolymere transparente, lasergravierbare Aufzeichnungselemente erhalten werden, die eine hervorragende Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung haben, und die auch ohne den Zusatz von Laserstrahlung absorbierenden Zusätzen zur Herstellung von Reliefdruckplatten einsetzbar sind, und weiterhin ein Verzicht auf derartige Zusätze die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist, so umfaßt die vorliegende Erfindung auch die Verwendung derartiger Zusätze. Einsetzbar sind beispielsweise Aluminiumoxid oder -oxidhydrat, Eisenoxide oder Ruß. Dadurch verliert die Platte ihre Transparenz und wird opak. Ebenfalls einsetzbar sind die oben geschilderten, leicht depolymerisierbaren Polymerpartikel, beispielsweise aus Polymethylmethacrylat (z.B. Agfaperk®). Darüber hinaus können auch Füllstoffe, die anderen Zwecken dienen, eingesetzt werden. Beispielhaft wären hier feine SiO₂-Partikel (z.B. Aerosil®, Fa. Degussa) zur Beeinflussung der Reliefeigenschaften zu nennen. Letztere haben eine Partikelgröße, die kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist, so dass die Platte bei ausreichend guter Dispergierung des Füllstoffes transparent bleibt.

[0045] Die Dicke der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht bzw. aller Aufzeichnungsschichten zusammen beträgt im Regelfalle zwischen 0,1 und 7 mm. Die Dicke wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck der Druckplatte geeignet gewählt.

[0046] Optional kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungselement auch eine dünne Oberschicht auf der lasergravierbaren Aufzeichnungsschicht umfassen. Durch eine derartige Oberschicht können für das Druckverhalten und Farbübertrag wesentliche Parameter wie Rauigkeit, Abrasivität, Oberflächenspannung, Oberflächenklebrigkeit oder Lösungsmittelbeständigkeit an der Oberfläche verändert werden, ohne die relieftypischen Eigenschaften der Druckform wie beispielsweise Härte oder Elastizität zu beeinflussen. Oberflächeneigenschaften und Schichteigenschaften können also unabhängig voneinander verändert werden, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen. Die Zusammensetzung der Oberschicht ist nur insofern beschränkt, als die Lasergravur der sich darunter befindenden lasergravierbaren Schicht nicht beeinträchtigt werden darf und die Oberschicht mit dieser zusammen entfernbar sein muß. Die Oberschicht sollte dünn gegenüber der lasergravierbaren Schicht sein. In aller Regel übersteigt die Dicke der Oberschicht nicht 100 µm, bevorzugt liegt die Dicke zwischen 1 und 80 µm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 µm. Bevorzugt sollte die Oberschicht selbst gut lasergravierbar sein, und umfasst als polymeres Bindemittel daher vorzugsweise ebenfalls ein erfindungsgemäß verwendetes Pfropfcopolymeres. Vorteilhaft können hier insbesondere solche Pfropfcopolymere eingesetzt werden, deren Seitenketten durch Copolymerisation von Vinylestern mit weiteren Monomeren gezielt modifiziert wurden, beispielsweise um die Farbannahme der Platte zu verbessern. Daneben können weitere polymere Bindemittel sowie Hilfsstoffe zum Einstellen der gewünschten Eigenschaften eingesetzt werden.

[0047] Optional kann das lasergravierbare Element auch eine Unterschicht umfassen, die sich zwischen dem Träger und der lasergravierbaren Schicht befindet. Die Unterschicht kann lasergravierbar sein; sie kann aber auch nicht lasergravierbar sein. Mit derartigen Unterschichten können die mechanischen Eigenschaften der Reliefdruckplatten verändert werden, ohne die relieftypischen Eigenschaften der Druckform zu beeinflussen.

[0048] Des Weiteren kann das lasergravierbare Aufzeichnungselement optional gegen mechanische Beschädigung durch eine, beispielsweise aus PET bestehende Schutzfolie geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht befindet, die jeweils vor dem Gravieren mit Lasern abgezogen werden muß.

[0049] Die lasergravierbaren Elemente können durch Lösen der Komponenten in geeigneten Lösungsmitteln und Aufgießen auf den Träger, gefolgt von Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt werden. Mehrere Schichten können aufeinander gegossen werden.

[0050] Sie können weiterhin beispielsweise durch Mischen in geeigneten Knetern oder Extrudern, gefolgt von Extrusion und Kalandrieren, bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden. Letztere Methode wird besonders vorteilhaft bei fotopolymerisierbaren Systemen angewandt.

[0051] Insbesondere bei der Verwendung von metallischen Trägern hat es sich bewährt, die lasergravierbare Schicht auf einen temporären Träger, beispielsweise auf eine PET-Folie zu gießen und zu trocknen, und anschließend in einem zweiten Schritt die getrocknete, lasergravierbare Schicht mit der vom temporären Träger abgewandten Seite auf den flexiblen metallischen Träger aufkaschiert.

[0052] Eine optional vorhandene Oberschicht kann entweder in an sich bekannter Art und Weise aufgegossen oder aufkaschiert werden, oder sie kann mittels Coextrusion gleichzeitig mit der lasergravierbaren Schicht hergestellt werden.

[0053] Die fotochemische Vernetzung kann vorteilhaft unmittelbar nach dem Ausformen der lasergravierbaren Druckform durch Bestrahlung mit aktinischem Licht erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Vernetzung erst zu einem späteren Zeitpunkt durchzuführen. Die Belichtung kann nur von einer Seite her oder auch beidseitig erfolgen.

[0054] Die thermische Vernetzung erfolgt durch Erwärmen des lasergravierbaren Elementes.

[0055] Die unter erfindungsgemäßer Verwendung von Propfcopolymeren hergestellten lasergravierbaren Elemente dienen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Reliefdruckplatten. Das Verfahren umfasst, dass zunächst die Deckfolie -falls vorhanden- abgezogen wird. Im folgenden Verfahrensschritt wird ein druckendes Relief in das Aufzeichnungsmaterial mittels eines Lasers eingraviert. Vorteilhaft werden Bildelemente eingraviert, bei denen die Flanken der Bildelemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich des Bildelementes verbreitern. Dadurch wird eine gute Versockelung der Bildpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken der Bildpunkte eingraviert werden.

[0056] Zur Lasergravur eignen sich insbesondere CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm, aber auch Nd-YAG-Laser (1064 nm) und IR-Diodenlaser bzw. Festkörperlaser, die typischerweise Wellenlängen zwischen 700 und 900 nm sowie zwischen 1200 und 1600 nm aufweisen. Es können aber auch Laser mit kürzeren Wellenlängen eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise kann auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch Excimerlaser (z.B. 248 nm). Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparat übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

[0057] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den großen Vorteil, dass die Reliefschicht sehr vollständig durch den Laser entfernt wird, so dass eine intensive Nachreinigung im Regelfalle nicht notwendig ist. Falls gewünscht, kann die erhaltene Druckplatte aber noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfaches Abspritzen mit Wasser völlig ausreichend.

[0058] Die unter erfindungsgemäßer Verwendung von Propfcopolymeren hergestellten Aufzeichnungselemente zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung aus. Sie lassen sich erheblich schneller als konventionelle, SIS- oder SBS-Blockcopolymere enthaltende Flexodruckplatten mit Lasern gravieren. Alternativ betrachtet werden bei gleicher Geschwindigkeit der Gravur tiefere Reliefe erhalten.

[0059] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass dadurch deren Umfang eingeschränkt wird.

Beispiel 1

[0060] Es wurde in Wasser/n-Propanol (Volumenverhältnis 6:4) eine Mischung aus folgenden Komponenten hergestellt:

Einsatzstoff	Quelle	Gewichtsteil [%]
Propfcopolymeres ca. 70000 g/ mol, Basis Polyethylenglykol 35000 g/mol, 42 mol % Anteil Vinylalkohol/-ester-Gruppen, Verseifungsgrad 97 %	Alcotex 975 (Harco Chemical)	36
Propfcopolymeres ca. 62000 g/ mol, Basis Polyethylenglykol ca. 25000 g/mol, 75 mol % Anteil Vinylalkohol/-ester-Gruppen, Verseifungsgrad 86 %	PVAL 486 (BASF AG)	9
Phenyglycidetheracrylat (Monomer)	Laromer LR 8830 (BASF AG)	43,25
Glycerin (Weichmacher)		10
Inhibitor für thermische Polymerisation	Kerobit TBK (BASF AG)	0,5
Photoinitiator	Irgacure 651 (Ciba)	1.2
Farbstoff	Brilliant Blue R	0,05

[0061] Nach dem Erreichen einer homogen Lösung wurde diese entgast und mittels eines Kammergießers auf eine PET-Folie (Lumirror X 43, 150 µm) aufgestrichen. Der Nassauftrag wurde so gewählt, dass nach der Trocknung (2 Stunden bei 80°C, Umluft) eine Trockenschichtdicke von 950 µm vorlag. Die fotopolymere Schicht wurde durch Kaschieren mit einer 190 µm starken, transparenten PET-Trägerfolie versehen, welche mit einem Haftlack wie in DE 3045516 beschrieben versehen worden. Durch eine beidseitige Bestrahlung mit aktinischem Licht ($\lambda = 360$ nm, UVA-Lampen der Fa. Philipps, TL10 (60W)) wurde die fotoaktive Mischung innerhalb einer Minute polymerisiert. Es wurde ein blau eingefärbtes, aber dennoch klares, transparentes lasergravierbares Element erhalten.

Gravur des lasergravierbaren Elementes mittels CO₂-Laser

[0062] Die hergestellte, lasergravierbare Platte wurde mittels eines Klebebandes auf den Zylinder einer ALE-Lasermaschine (Typ Meridian Finesse) aufgeklebt und die PET-Schutzfolie entfernt. Diese Maschine ist mit einem CO₂-Laser mit einer Leistung von 200 W ausgerüstet. Nach Einstellung des Fokus auf die Plattendicke, wurde die Platte mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 266 U/min und einem Vorschub von 20 µm der Laserstrahlung ausgesetzt. Innerhalb von 30 min wurde ein Testmotiv aus Vollflächen und verschiedenen Rasterelementen der Größe einer DIN A 4 Seite eingraviert. Die erreichte Tiefe des erhaltenen Reliefs betrug 800 µm. Die Auflösung betrug 60 Linien/cm (bestimmt durch Auszählung der Anzahl unter einem Mikroskop).

Beispiel 2

[0063] Herstellung des lasergravierbaren Elements durch Extrusion mit einem Zweischneckenextruder (ZSK 53). Zur Extrusion wurde die folgende Mischung eingesetzt.

Einsatzstoff	Quelle	Gewichtsteil [%]
Propfcopolymeres ca. 70000 g/ mol, Basis Polyethylenglykol 35000 g/mol, 42 mol % Anteil Vinylalkohol/-ester-Gruppen, Verseifungsgrad 97 %	Alcotex 975 (Harco Chemical)	36
Propfcopolymeres ca. 62000 g/ mol, Basis Polyethylenglykol ca. 25000 g/mol, 75 mol % Anteil Vinylalkohol/-ester-Gruppen, Verseifungsgrad 86 %	Mowiol GE 4-86 (Clariant)	9
Phenylglycidetheracrylat (Monomer)	Laromer LR 8830 (BASF AG)	43,25
Glycerin (Weichmacher)		10
Inhibitor für thermische Polymerisation	Kerobit TBK (BASF AG)	0,5
Photoinitiator	Irgacure 651 (Ciba)	1.2
Farbstoff	Basazol Rot 71 P	0,05

[0064] Das Bindemittel wurde mit dem Glycerin vorab compoundingiert. Dieses Vorecopounding erleichtert ein problemlos Aufschmelzen der Bindemittel bereits bei Temperaturen von 120 bis 150° und somit ein produktschonendes Verarbeiten der Polymere. In das Monomer wurde Fotoinitiator, Inhibitor und Farbstoff gelöst und in die Schmelze eingearbeitet. Die homogene Schmelze wurde in einen auf 100°C beheizten Kalandrier zwischen Deck- und Trägerfolie eingefahren. Als Folien wurden die im Beispiel 1 beschriebenen Typen eingesetzt. Die Fotopolymerisation wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Es wurde eine Platte mit einer Gesamtdicke von 2,84 mm erhalten.

Gravur des lasergravierbaren Elementes mittels CO₂-Laser

[0065] Die so hergestellte Platte wurde auf gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben mittels eines CO₂-Lasers graviert. Die erreichte Tiefe des erhaltenen Reliefs betrug 800 µm. Die Auflösung betrug 60 Linien/cm.

Beispiel 3

[0066] Die in Beispiel 1 erhaltene fotopolymere Schicht auf PET-Träger wurde durch Kaschieren mit einem flexiblen, mit dem Haftlack gemäß Beispiel 1 versehenen metallischen Träger (Aluminium, Dicke, 0,25 mm) versehen. Durch die Bestrahlung mit aktinischem Licht ($\lambda=360$ nm, UVA-Lampen der Fa. Philipps, TL 10 (60 W)) von der Oberseite her wurde die fotoaktive Mischung polymerisiert. Es wurde ein blau eingefärbtes, aber dennoch klares, transparentes lasergravierbares Element erhalten.

Gravur des lasergravierbaren Elementes mittels CO₂-Laser

[0067] Die PET-Folie wurde abgezogen und das lasergravierbare Element wie in Beispiel 1 beschrieben mittels eines CO₂-Lasers graviert.

[0068] Es wurde eine Relieftiefe von 810 µm bei einer Auflösung von 60 Linien/cm erreicht.

Vergleichsbeispiel 1

[0069] Eine Platte eines vernetzten, rußgefüllten Naturkautschuks (Kautschuk 85 Gew. %, Ruß 9.5 gew. %, 5,5 Gew. % Weichmacher und Vernetzer) wurde in gleicher Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben mittels eines CO₂-Lasers graviert. Die erreichte Tiefe des erhaltenen Reliefs betrug 650 µm. Die Auflösung betrug nur 54 Linien/cm. Weiterhin wies die gravierte Platte Schmelzränder um die Vertiefungen herum auf.

Vergleichsbeispiel 2:

[0070] In Anlehnung an die Lehre von DE-A 197 56 327 wurde aus einem hochtemperaturvernetzenden Zweikomponenten-Silicon-Kautschuk ein lasergravierbares Element hergestellt und in gleicher Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben mittels eines CO₂-Lasers graviert. Die erreichte Tiefe des erhaltenen Reliefs betrug 600 µm. Die Auflösung betrug nur 48 Linien/cm. Außerdem waren die Ränder von Linienelementen nicht scharf sondern ausgefranst.

Gravur der lasergravierbaren Elemente mittels Excimer-Laser

[0071] Es wurden verschiedene lasergravierbare Elemente mit einem UV-Laser bei verschiedenen Energiedichten graviert. Laserparameter: 10 Hz = Taktfrequenz, 100 Pulse, Energiedichte variabel, $\lambda = 248$ nm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3:

Dargestellt ist die Gravurtiefe für verschiedene Materialien in Abhängigkeit der Energiedichte des Excimer-Lasers.				
Material	3.5 J/cm ² *	3.0 J/cm ² *	2.5 J/cm ² *	2.0 J/cm ² *
Beispiel 1	185	190	180	165
Beispiel 2	185	190	180	165
Ethylen/Propylen/ Dien-Kautschuk + Ruß	105	103	102	100
Naturkautschuk und Ruß, Material von Vergleichsbeispiel 1	75	78	72	67
handelsübliche photopolymerisierbare Flexodruckplatte mit Styrol-Dien-Blockcopolymerem (nyloflex FAH)	82	78	75	65

[0072] Die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, dass unter erfindungsgemäßer Verwendung der Ppropfcopolymere Druckplatten mit hervorragender Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung erhalten werden. Die erhaltenen lasergravierbaren Elemente lassen sich sowohl gut im Infraroten mit einem CO₂-Laser gravieren als auch im Ultravioletten mittels eines Excimer-Lasers.

[0073] Bei gleicher Geschwindigkeit des Lasers werden in den Beispielen 1 und 2 bei der Gravur der die Propfcopolymere enthaltenden Materialien höhere Relieftiefen erhalten als bei den Vergleichsbeispielen. Auch im Vergleich zu Silikonkautschuk werden größere Relieftiefen erhalten.

[0074] Bei der Gravur mit einem UV-Laser erweisen sich die unter erfindungsgemäßer Verwendung von Ppropfcopolymeren hergestellten Elemente als am leichtesten gravierbar.

Patentansprüche

1. Verwendung von Ppropfcopolymeren, erhältlich durch radikalische Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart von Polyalkylenoxiden und anschließender, zumindest teilweiser Verseifung der Esterfunktion gebildeter Ppropfcopolymerer, zur Herstellung lasergravierbarer Reliefdruckformen.
2. Verwendung von Ppropfcopolymeren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der radikalischen Polymerisation neben den Vinylestern mindestens ein weiteres, radikalisch polymerisierbares Monomeres eingesetzt wird.
3. Verwendung von Ppropfcopolymeren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durch Verseifung der Esterfunktion erhaltenen Hydroxylgruppen zumindest teilweise mit olefinischen Gruppen aufweisenden Ver-

bindungen umgesetzt werden.

4. Verwendung von Ppropfcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung lasergravierbarer Flexodruckformen.
5. Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen durch Eingravieren eines druckenden Reliefs in ein lasergravierbares Element mit Hilfe eines Lasers, wobei das lasergravierbare Element eine auf einem dimensionsstabilen Träger aufgebrachte, vernetzte Reliefschicht umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reliefschicht mindestens ein Ppropfcopolymeres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 umfasst.
6. Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Ppropfcopolymeren um ein elastomeres Ppropfcopolymeres handelt.
7. Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die vernetzte Reliefschicht durch fotochemische Vernetzung erhalten wird.
8. Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die vernetzte Reliefschicht durch thermochemische Vernetzung erhalten wird.
9. Verfahren zur Herstellung von transparenten Flexodruckformen gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das lasergravierbare Element eine zusätzliche Oberschicht auf der vernetzten Reliefschicht umfasst.
10. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen durch Eingravieren eines druckenden Reliefs in ein lasergravierbares Element mit Hilfe eines Lasers, wobei das lasergravierbare Element eine auf einem dimensionsstabilen Träger aufgebrachte vernetzte, Reliefschicht umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reliefschicht mindestens ein Ppropfcopolymeres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 sowie mindestens einen IR-Absorber umfasst.
11. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das lasergravierbare Element eine zusätzliche Oberschicht auf der vernetzten, elastomeren Schicht umfasst.
12. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen durch Eingravieren eines druckenden Reliefs in ein lasergravierbares Element mit Hilfe eines Lasers, wobei das lasergravierbare Element eine auf einem dimensionsstabilen Träger aufgebrachte, vernetzte Reliefschicht umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reliefschicht mindestens ein Ppropfcopolymeres gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 umfasst und dass es sich bei dem dimensionsstabilen Träger um einen metallischen Träger handelt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.